

51

Int. Cl.:

C 07 d

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 p, 1/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1949 750

Aktenzeichen: P 19 49 750.8

Anmeldetag: 2. Oktober 1969

Offenlegungstag: 15. April 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren und Mittel zum Färben menschlicher Haare

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Therachemie chemisch therapeutische GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Wiskott, Erik, Dipl.-Chem. Dr., 5605 Hochdahl

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1949750

1949750

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mbH
Dr. Ar/Ge

Düsseldorf, den 29.9.1969
Berliner Allee 44

P a t e n t a n m e l d u n g

D 3994

"Verfahren und Mittel zum Färben menschlicher Haare"

Gegenstand der Erfindung sind Verfahren und Mittel zum Färben von menschlichen Haaren mit Hilfe von direktziehenden Farbstoffen, wobei als Farbstoffe disubstituierte Nitropyridine verwendet werden.

Es ist bekannt, Haare mit direktziehenden Farbstoffen oder sogenannten Oxydationsfarbstoffen anzufärben. Als Oxydationsfarbstoffe werden häufig aromatische Amine oder Phenole verwendet, die in Gegenwart von Oxydationsmitteln wie H_2O_2 Farbstoffe auf dem Haar bilden. Weiterhin hat man auch schon Diaminopyridine, deren eine Aminogruppe gegebenenfalls substituiert ist, als Oxydationsfarbstoffe vorgeschlagen.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Pyridinverbindungen auch ohne Oxydationsmittel zum Färben von Haaren vorzüglich geeignet sind.

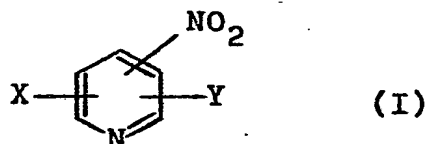
Das neue Verfahren zum Färben von menschlichen Haaren mit Lösungen, Emulsionen oder Cremes auf Basis von direkt-

109816/2248

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mBH
D 3994

- 2 -

ziehenden Farbstoffen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Haare bei Temperaturen von 10 - 40°C mit Nitropyridinen der allgemeinen Formel



wobei X und Y eine Amino- oder eine substituierte Amino-
gruppe, die gegebenenfalls einen heterocyclischen Ring bildet,
bedeuten, behandelt.

Die Substituenten X und Y können gleich oder verschieden sein.
Insbesondere kommen substituierte Aminogruppen der Formel
- N $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ in Betracht, wobei

R_1 einen Alkylrest mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4
C-Atomen, der gegebenenfalls vorzugsweise endständig eine
Alkoxy-, eine Amino- oder eine durch Alkyl- oder Alkancl-
reste substituierte Aminogruppe, wobei die Alkylreste jeweils
1 bis 4 C-Atome enthalten können, enthält oder einen Alkanol-
rest mit 1 bis 4 C-Atomen und

R_2 ein Wasserstoffatom oder einen Rest wie für R_1 angegeben,
bedeutet.

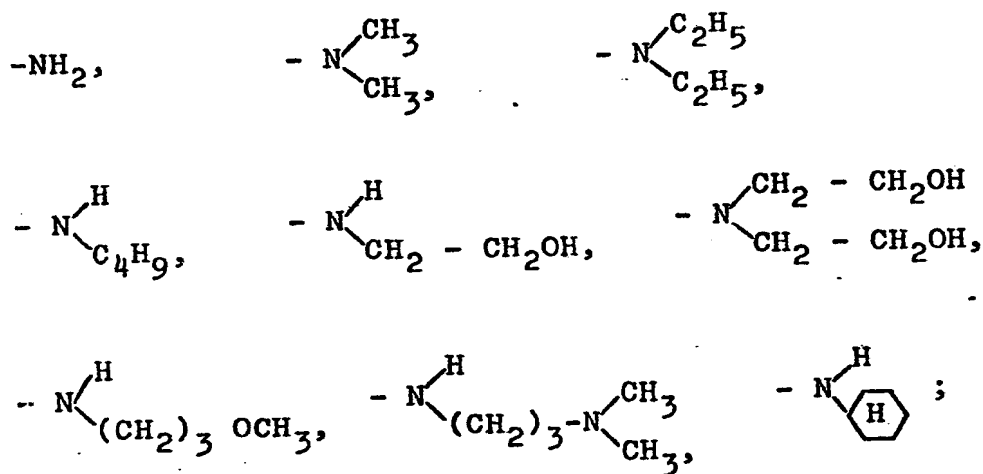
- 3 -

109816/2248

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mBH
D 3994

- 3 -

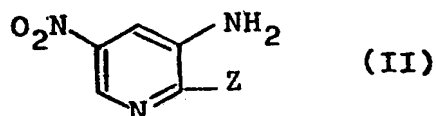
Im einzelnen sind als Aminogruppen für X und Y folgende besonders zu nennen:



Die beiden Aminogruppen können gleich oder verschieden sein.

Geeignete substituierte Aminogruppen gemäß Formel I, die einen heterocyclischen Ring bilden, sind die Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholin-Gruppe.

Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, die der Formel II entsprechen



- 4 -

109816/2248

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mbH
D 3994

- 4 -

wobei Z eine Amino- oder eine substituierte Aminogruppe, die gegebenenfalls einen heterocyclischen Ring bildet, bedeutet. Im einzelnen sind dabei folgende Verbindungen besonders zu nennen: 2-Dimethylamino-5-nitro-3-aminopyridin, 2-Pyrrolidino-5-nitro-3-aminopyridin und 2-Piperidino-5-nitro-3-aminopyridin.

Die zur Anwendung gelangenden Nitropyridinen können auf verschiedene Weise hergestellt werden. Es kann beispielsweise von Monohalogenpyridinen ausgegangen und diese in Dimethylsulfoxid mit den entsprechenden Aminen oder Alkanolaminen umgesetzt werden. Anschließend werden durch Nitrierung zwei Nitrogruppen eingeführt, von denen eine durch Reduktion beispielsweise mit Ammoniumsulfid in eine Aminogruppe überführt wird. Man kann auch von den entsprechenden Aminohalogenpyridinen, wobei gegebenenfalls die Aminogruppe substituiert ist, ausgehen, diese anschließend mit den entsprechenden Aminen bzw. Alkanolaminen umsetzen und die erhaltenen Verbindungen nitrieren oder zunächst die Aminohalogenpyridine nitrieren und anschließend mit Aminen bzw. Alkanolaminen umsetzen.

Weitere Herstellungsmöglichkeiten bestehen darin, gegebenenfalls an der Aminofunktion substituierte Hydroxy-aminopyridine zu nitrieren, die Hydroxygruppe mit Phosphoroxychlorid zu chlorieren, wobei Nitro-chlor-aminopyridine entstehen und diese wie oben beispielsweise in Dimethylsulfoxid mit Aminen oder Alkanolaminen in die gewünschten, substituierten Diamino-nitropyridine überführen. Die Einführung von Nitrogruppen kann in manchen Fällen auch vorteilhaft durch Nitrosierung und anschließender Oxydation mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxid erfolgen.

- 4 -

109816/2248

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mbh
D 3994

- 5 -

Die Haarfärbemittel können in Form wäßriger Lösungen, insbesondere jedoch in Creme- oder Emulsionsform, Anwendung finden. Zu diesem Zweck können die Entwicklungs- und Kupplungskomponenten mit beliebigen Netzmitteln bzw. Waschmitteln, insbesondere anionischen oder nichtionogenen, vermischt werden. Als Netz- bzw. Waschmittel kommen dabei insbesondere Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholäthersulfate, Alkylsulfonate, Fettsäureäthanolamine sowie Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Fettamine und Fettalkohole in Frage.

Das Aufziehvermögen der oben genannten Farbstoffe ist auch im Gemisch mit derartigen Mitteln gut. Man kann die Haarfärbemittel somit in Form von Shampoos, insbesondere von cremeförmigen Shampoos, die vielfach in der Praxis erwünscht sind, herstellen.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können weiterhin Verdickungsmittel wie z.B. Methylcellulose, Stärke, höhere Fettalkohole, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie Parfümöl oder Haarpflegemittel wie z.B. Pantothensäure und Cholesterin zugemischt werden.

Die Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen angewandt. Dabei kommen als Netzmittelzusatz insbesondere Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-% und als Verdickungsmittelzusätze Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtkomposition, in Betracht. Die Konzentration der disubstituierten Nitropyridine ist in gewissem Umfang von dem Verwendungszweck abhängig und beträgt 0,3 - 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 2,5 Gew.-%. Die Mengen beziehen sich eben-

- 6 -

109816/2248

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mBH
D 3994

- 6 -

falls auf die Gesamtkomposition.

Die Haarfärbemittel werden alkalisch, vorzugsweise auf einen pH-Wert von 8 - 10, eingestellt. Die mit den oben beschriebenen Haarfärbemitteln erzielten Färbungen haben gute Licht-, Wasch- und Reibeigenschaften.

Die verwendeten disubstituierten Nitropyridine sind zum Teil neu.

- 7 -

109816/2248

112
Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mbh
D 3994

- 7 -

Beispiel 1

Herstellung von 2-Dimethylamino-5-nitro-3-aminopyridin

100 Gew.-Teile 2-Dimethylamino-pyridin werden in 350 Vol.-Teilen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Anschließend wird bei einer Temperatur unter 5°C ein Gemisch aus 134 Vol.-Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 114 Vol.-Teilen Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,52) zugetropft, eine Stunde unter Eiskühlung nachgerührt und das Reaktionsprodukt in 2 500 Vol.-Teile Eiswasser gegossen. Die angefallenen gelben Nadeln werden abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Das 2-Dimethylamino-3,5-dinitropyridin hatte einen Fp von 125 - 126°. Ausbeute: 110 Gew.-Teile. 30 Gew.-Teile der Dinitro-Verbindung werden in 1 440 Vol.-Teilen Methanol und 300 Vol.-Teilen 40 %igem Ammoniumsulfid 20 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und 1 Stunde am Rückfluß gekocht, abgesaugt und die Lösung zum Trocknen eingeeengt und mit Chloroform extrahiert. Danach wird die Lösung an 200 Gew.-Teilen neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform eluiert. Die roten Fraktionen ergeben beim Einengen rotbraune Kristalle von 2-Dimethylamino-5-nitro-3-aminopyridin (Fp 118 - 121°).

Beispiel 2

Herstellung von 2-Pyrrolidino-3-amino-5-nitropyridin

74 Gew.-Teile 2-Pyrrolidinopyridin werden, wie im Beispiel 1 angegeben, nitriert. Nach Umkristallisation aus Äthanol werden 52 Gew.-Teile 2-Pyrrolidino-3,5-dinitropyridin vom Fp 130 - 132° erhalten. 30 Gew.-Teile der Dinitro-Verbindung werden mit

- 8 -

109816/2248

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mbH
D 3994

- 8 -

Ammoniumsulfid (siehe Beispiel 1) reduziert und aufgearbeitet. Das rote 2-Pyrrolidino-3-amino-5-nitropyridin schmilzt bei 115 - 116°C.

Beispiel 3

Herstellung von 2-Piperidino-3-amino-5-nitropyridin

Durch Nitrierung von 2-Piperidinopyridin nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird 2-Piperidino-3,5-dinitropyridin (Fp 147 - 149°C) erhalten. Anschließend wird, wie im Beispiel 1 angegeben, mit Ammoniumsulfid reduziert und aufgearbeitet. Das rote 2-Piperidino-3-amino-5-nitropyridin schmilzt bei 106 - 109°C.

Beispiel 4

4 Gew.-Teile Cetylalkohol, 4 Gew.-Teile Stearylalkohol, 3 Gew.-Teile Laurylalkohol und 25 Gew.-Teile Natriumlauryl-äthersulfat werden bei 70°C geschmolzen und darin eine wäßrig-alkoholische Lösung von 1 Gew.-Teil 2,6-Diamino-3-nitropyridin eingerührt. Die Creme wird mit warmem Wasser auf 98 Gew.-Teile aufgefüllt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit konzentriertem Ammoniak auf pH 9,5 eingestellt, wobei 100 Gew.-Teile resultieren. Die Creme färbt graues Haar in 30 Minuten bei Raumtemperatur intensiv gelb.

Beispiel 5

5 Gew.-Teile Cetylalkohol, 4 Gew.-Teile Stearylalkohol, 1 Gew.-Teil Laurylalkohol und 18 Gew.-Teile eines Gemisches aus Fettalkoholsulfaten (C₁₂ - C₁₈) werden bei 70°C geschmolzen

- 9 -

109816/2248

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mbH
D 3994

- 9 -

und eine Lösung von 1 Gew.-Teil 2-Pyrrolidino-3-amino-5-nitropyridin in wenig Äthylalkohol eingerührt. Die Creme wurde auf 98 Gew.-Teile mit warmem Wasser aufgefüllt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit konzentriertem Ammoniak auf pH 9,5 eingestellt, wobei 100 Gew.-Teile resultieren. Die Creme färbt graues Haar in 25 Minuten bei einer Temperatur von 30°C orange.

Beispiel 6

Es wird eine Haarfärbecreme wie im Beispiel 4 hergestellt, wobei jedoch als Nitropyridin-Verbindung 1 Gew.-Teil 2-Dimethylamino-3-amino-5-nitropyridin verwendet wird. Die Creme färbt graue Haare innerhalb von 30 Minuten bei Raumtemperatur gelb.

Beispiel 7

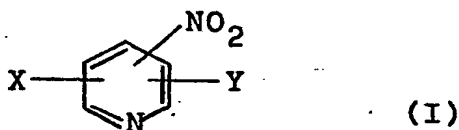
Es wird eine Haarfärbecreme wie im Beispiel 4 hergestellt, wobei jedoch als Nitropyridin-Verbindung 1 Gew.-Teil 2-Piperidino-3-amino-5-nitropyridin in die Creme eingearbeitet wird. Behandelt man graue Haare 30 Minuten lang bei 30°C mit dieser Creme, so erhält man eine hellgelbe Anfärbung.

- 10 -

109816/2248

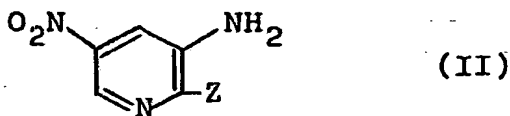
Patentansprüche

- 1) Verfahren zum Färben von menschlichen Haaren mit Lösungen, Emulsionen oder Cremes auf Basis von direktziehenden Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Haare bei Temperaturen von 10 - 40°C mit Nitropyridinen der allgemeinen Formel



wobei X und Y eine Amino- oder eine substituierte Amino-
gruppe, die gegebenenfalls einen heterocyclischen Ring bildet,
bedeuten, behandelt.

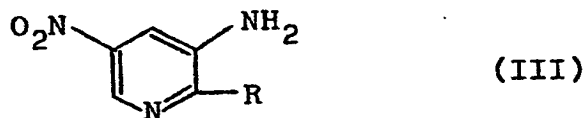
- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Haare mit Nitropyridinen der Formel



wobei Z eine Amino- oder eine substituierte Aminogruppe,
die gegebenenfalls einen heterocyclischen Ring bildet,
bedeutet, behandelt.

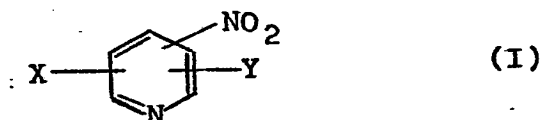
- 3) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Haare mit 2,6-Diamino-3-nitropyridin behandelt.

- 4) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Haare mit 3-Amino-5-nitropyridinen der Formel



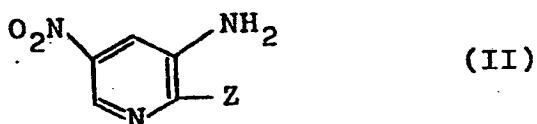
wobei R eine Dimethylaminogruppe oder einen Pyrrolidin-
bzw. Piperidinrest bedeutet, behandelt.

- 5) Mittel zum Färben von menschlichen Haaren auf Basis von
direktziehenden Farbstoffen und für Haarfärbemittel
üblichen Zusätzen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
substituierten Nitropyridinen der allgemeinen Formel



wobei X und Y eine Amino- oder eine substituierte Amino-
gruppe, die gegebenenfalls einen heterocyclischen Ring
bildet, bedeuten.

- 6) Mittel gemäß Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt
an Nitropyridinen der Formel



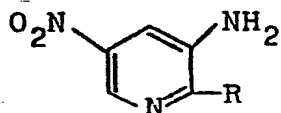
Therachemie chemisch
therapeutische Ges.m.b.H
D 3994

- 12 -

wobei Z eine Amino- oder eine substituierte Aminogruppe,
die gegebenenfalls einen heterocyclischen Ring bildet,
bedeutet.

7) Mittel gemäß Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt
an 2,6-Diamino-3-nitropyridin.

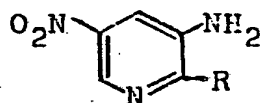
8) Mittel gemäß Anspruch 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt
an 3-Amino-5-nitropyridinen der Formel



(III)

wobei R eine Dimethylaminogruppe oder einen Pyrrolidin-
bzw. Pyridinrest bedeutet.

9) 3-Amino-5-nitropyridine, der Formel



wobei R = $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$

oder $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ bedeutet.

L. Haas
(Dr. Haas)
Gen.-Vollm. 26/1966

THIS PAGE BLANK (USPTO)